

Sloučeniny dusíku

- Dusík patří mezi nejdůležitější biogenní prvky ve vodách
- Sloučeniny dusíku se uplatňují při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních i odpadních vodách
- Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě
- Distribuce jednotlivých forem je ovlivněna zejména biochemickými procesy probíhajícími ve vodách
- Sloučeniny dusíku v biosféře neovlivněné antropogenní činností jsou převážně biogenního původu (rozklad organických dusíkatých látek)
- Anorganickým zdrojem N jsou splachy ze zemědělsky obhospodařované půdy (hnojené N-hnojivy), atmosférické srážky, odpadní vody (např. ze zpracování uhlí, splaškové OV)

Sloučeniny dusíku



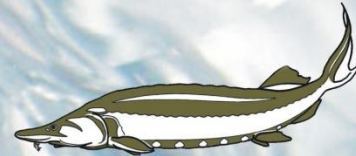
- Organickým zdrojem N jsou odpady ze zemědělské výroby (močůvka, siláže), biomasa odumřelých organismů
- Produkce celkového dusíku: **12g na 1 obyvatele za 1 den**
- Hlavní formy výskytu N ve vodách:
 - N elementární
 - N anorganicky vázaný
 - **amoniakální dusík** N-NH_4^+ resp. N-NH_3
 - **dusitanový dusík** N-NO_2^-
 - **dusičnanový dusík** N-NO_3^-
 - dusík umělého původu (kyanidy, kyanatany, thiokyanatany)
 - N organicky vázaný

Sloučeniny dusíku



- **Atmosférický N** – je méně rozpustný než kyslík (poměr ve vodě 1:2 oproti 1:5 ve vzduchu), plynnou formu N dokážou využít jen některé bakterie nebo planktonní sinice (např. rod *Dolichospermum*)
- Atmosférický vstup dusíku za 1 rok se pohybuje mezi 1 až 2 g na 1 m² zemského povrchu
- **Organicky vázaný N** – hlavními formami organicky vázaného N jsou bílkoviny, jejich rozkladné produkty a močovina
- Organický N je původu živočišného, rostlinného nebo z průmyslových odpadních vod (potravinářství)
- Stanovení organického N může mít význam při hodnocení znečištění vod, v povrchových vodách se vyskytuje v nepatrných koncentracích a běžně se neurčuje

Sloučeniny dusíku



- **Amoniakální N** – je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek, produkt metabolismu živočichů
- Organického původu je amoniakální N také ve splaškových vodách a v odpadech ze zemědělských výrob
- Sekundárně může vznikat redukcí NO_2^- nebo NO_3^-
- Anorganického původu je z odpadních vod z plynáren, koksáren, generátorových stanic, z pitných vod dezinfikovaných chloraminací, z průmyslových exhalací
- Jednoduché amonné soli se nevyskytují jako minerály

Sloučeniny dusíku



- při rozpouštění amoniaku vzniká hydrát $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který disociuje na ionty NH_4^+ a OH^- . Poměr zastoupení obou forem je závislý na pH a teplotě vody.
- Amoniak může tvořit komplexy s ionty mnoha kovů
- Podzemní vody a čisté povrchové obvykle do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$
- Koncentrace v povrchových vodách převážně v desetinách mg.l^{-1}
- V podzemních vodách spojených s ropnými může být i přes 100 mg.l^{-1}
- Organicky znečištěné povrchové vody i desítky mg.l^{-1}
- V mořské vodě ve svrchních vodách desítky $\mu\text{g.l}^{-1}$, ve větších hloubkách až jednotky mg.l^{-1}
- Odpadní vody jsou na amoniakální dusík bohaté, splaškové vody obsahují desítky mg.l^{-1} , odpady ze silážování $200 - 400 \text{ mg.l}^{-1}$, močůvka $1000 - 7500 \text{ mg.l}^{-1}$
- Amoniakální N je nestálý a rychle se oxiduje na NO_2^- a NO_3^-

Závislost mezi teplotou vody (T), hodnotou pH vody a obsahem toxické formy (NH_3) amoniakálního dusíku. Hodnoty v tabulce udávají procentický podíl NH_3 z celkového amoniakálního dusíku.



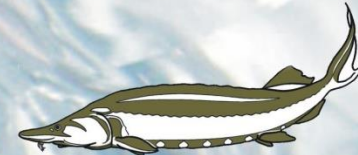
T \ pH	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
0 °C	0,008	0,026	0,082	0,261	0,820	2,55	7,64	20,7	45,3
5 °C	0,012	0,039	0,125	0,394	1,23	3,80	11,1	28,3	55,6
10 °C	0,018	0,059	0,186	0,586	1,83	5,56	15,7	37,1	65,1
15 °C	0,027	0,086	0,273	0,859	2,67	7,97	21,5	46,4	73,3
16 °C	0,029	0,093	0,294	0,925	2,87	8,54	22,8	48,3	74,7
17 °C	0,032	0,101	0,317	0,996	3,08	9,14	24,1	50,2	76,1
18 °C	0,034	0,108	0,342	1,07	3,31	9,78	25,5	52,0	77,4
19 °C	0,037	0,117	0,368	1,15	3,56	10,5	27,0	53,9	78,7
20 °C	0,039	0,125	0,396	1,24	3,82	11,2	28,4	55,7	79,9
21 °C	0,043	0,135	0,425	1,33	4,10	11,9	29,9	57,5	81,0
22 °C	0,045	0,145	0,457	1,43	4,39	12,7	31,5	59,2	82,1
23 °C	0,049	0,156	0,491	1,54	4,70	13,5	33,0	60,9	83,2
24 °C	0,053	0,167	0,527	1,65	5,03	14,4	34,6	62,6	84,1
25 °C	0,057	0,180	0,566	1,77	5,38	15,3	36,3	64,3	85,1
30 °C	0,080	0,254	0,799	2,48	7,46	20,3	44,6	71,8	89,0

Sloučeniny dusíku



- Nezbytný pro tvorbu nové biomasy mikroorganismů
- Indikátor fekálního znečištění (při vyloučení jeho anorganického zdroje a z rozkladu organických N-látek rostlinného původu) hranicí je $0,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ současně s pozitivním nálezem bakteriálního znečištění
- Imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je pro amoniakální dusík $0,23 \text{ mg.l}^{-1}$
- Imisní standard v povrchových vodách pro amonné ionty činí $0,03 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ pro lososové vody a $0,16 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ pro kaprové vody.
- Amoniakální N výrazně zvyšuje korozi mědi a jejich slitin
- Stanovení amoniakálního N – patří mezi nejběžnější prováděná stanovení vody ve všech typech vod
- Stanovuje se vždy součet obou forem (NH_4^+ i NH_3)

Sloučeniny dusíku



LOKALITA	N-NH ₄
KEJDA	mg/l
Laguna I. (fugát)	4348
Laguna II.	427,08
Bažantnice těžená část	102,11
Bažantnice vytěžená část (Mlynářka)	13,63
Bažantnice vytěžená část (Kyjovka)	1,52

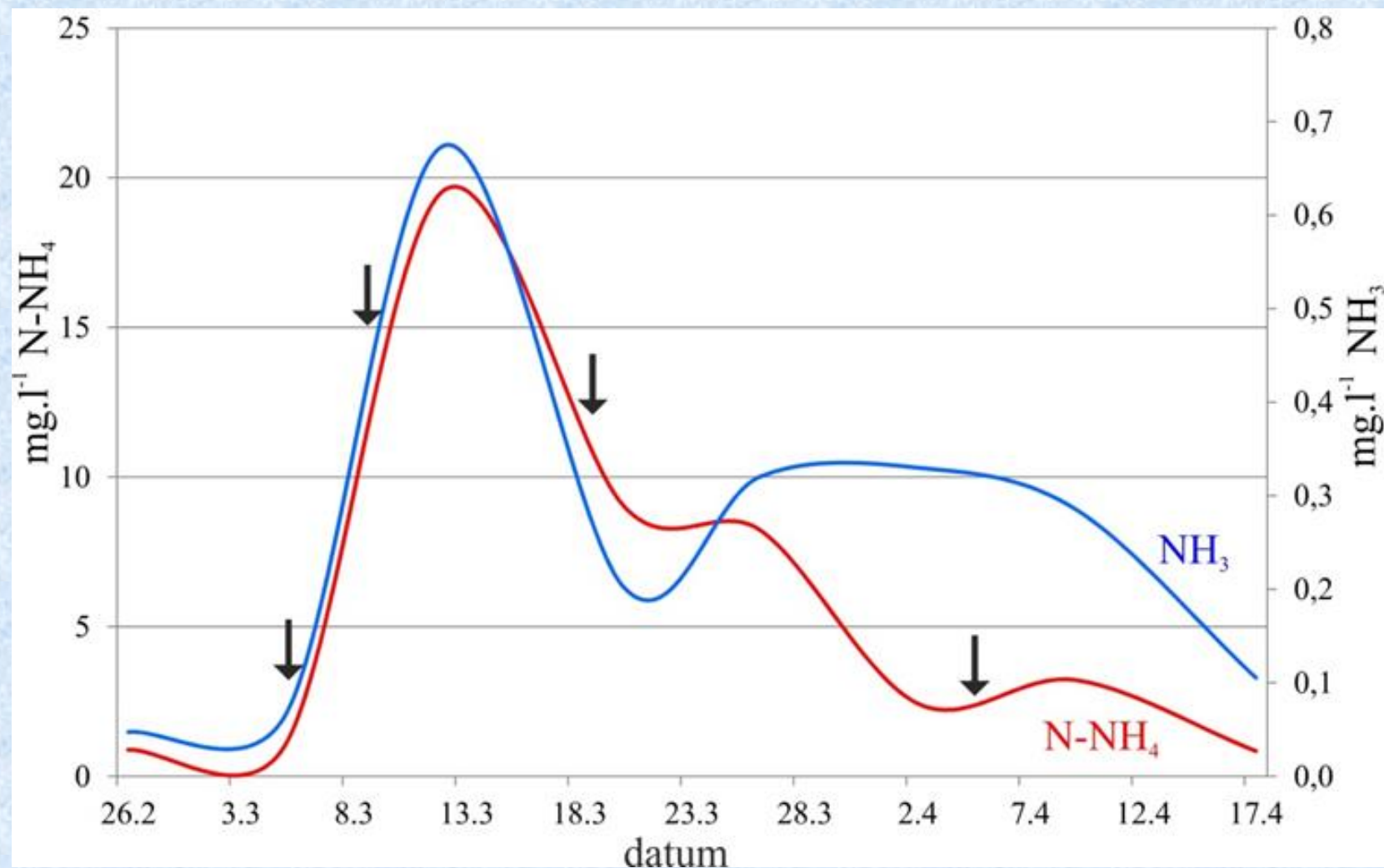
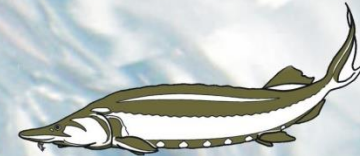
DATUM	N-NH ₄	N-NH ₄
Jarohněvický rybník	odtok	přítok
26.2.2002	0,88	1,79
5.3.2002	1,09	1,99
12.3.2002	19,58	2,36
20.3.2002	9,00	3,24
26.3.2002	8,23	3,48
2.4.2002	2,43	1,60
9.4.2002	3,21	1,65
17.4.2002	0,84	3,77
22.4.2002	8,27	3,47
30.4.2002	3,82	5,47

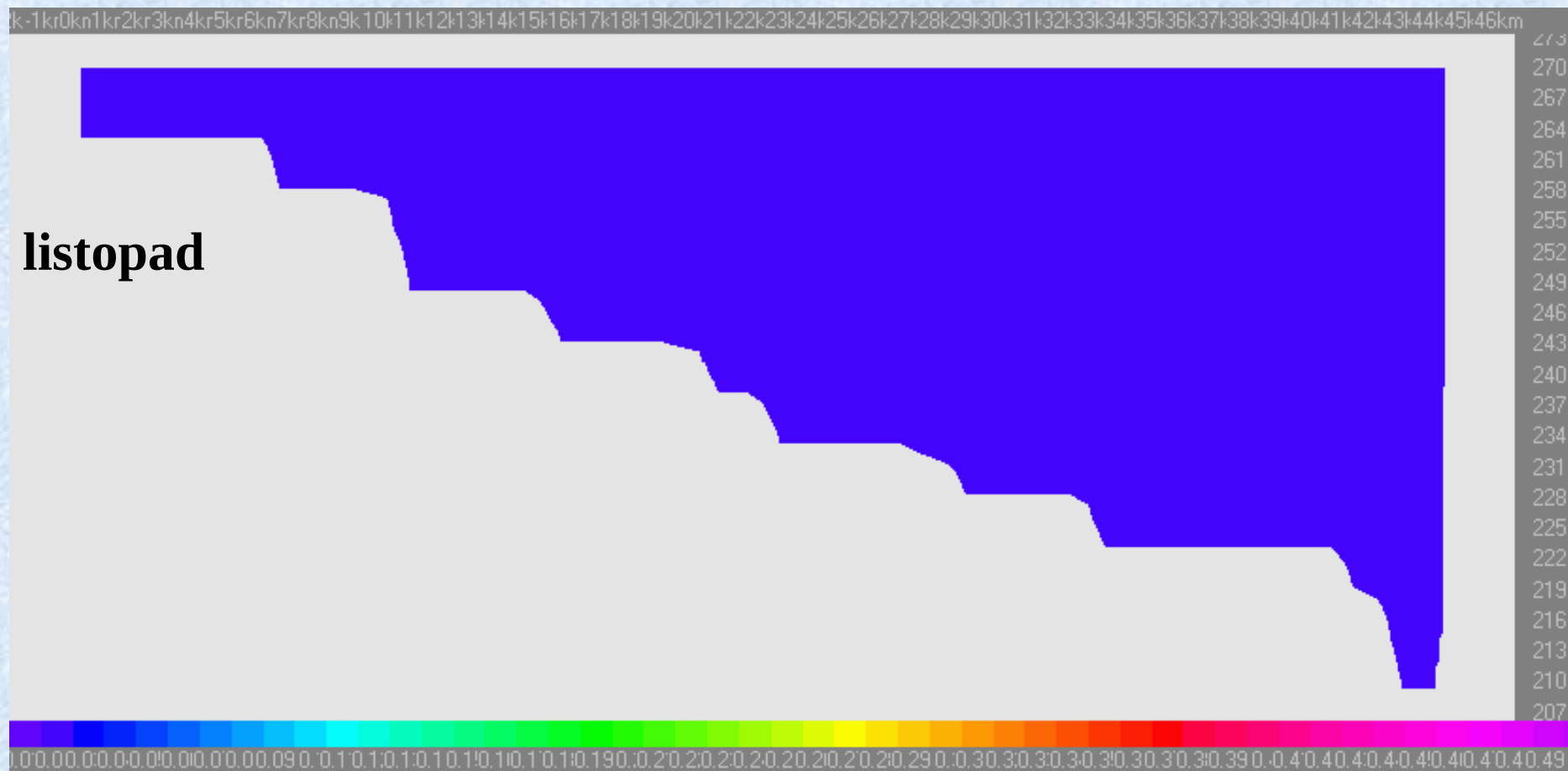
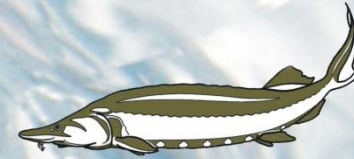
DATUM	N-NH ₄
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	0,31
18.5.2004	0,31
14.6.2004	0,84
12.7.2004	0,28
12.8.2004	1,10
14.9.2004	0,80
14.10.2004	0,11
20.1.2005	0,10

23.7.2002	N-NH ₄
Bobrava	mg/l
Lokalita 1	3,40
Lokalita 2	3,06
Lokalita 3	0,88
Lokalita 4	0,05

Analýza Loučka	N-NH ₄
29.1.2004	mg/l
Výtok z lihovaru	2,18
Lokalita č. 1	1,07
Lokalita č. 2	1,02
Lokalita č. 3	1,00
Lokalita č. 4	0,72

Změny amoniakálního dusíku v rybníce při aplikaci vysokých dávek prasečí kejdy. Šipky označují aplikaci kejdy do rybníka.





Sloučeniny dusíku



- **Dusitanový N** – NO_2^- se nevyskytují jako minerály, ve vodách vznikají biochemickou oxidací amoniakálního dusíku nebo biochemickou redukcí dusičnanů
- Tvoří se při elektrických výbojích v atmosféře oxidací elementárního N
- Bohaté na NO_2^- jsou odpadní vody z výroby barviv a ze strojírenských závodů (NO_2^- se používají jako inhibitory koroze)
- V čistých podzemních a povrchových vodách pouze ve stopách
- Desetiny mg.l^{-1} N- NO_2^- v železnatých a rašelinných vodách, v hypolimniu nádrží, ve vodách s nízkou koncentrací kyslíku

Sloučeniny dusíku



- V odpadních vodách i desítky mg.l^{-1} N-NO_2^-
- Dusitany velmi nestálé, jsou snadno oxidovány nebo redukovány
- Indikátor fekálního znečištění podzemních vod
- Imisní standard v povrchových vodách pro dusitany činí $0,08 \text{ mg.l}^{-1}$ N-NO_2^- pro lososové vody a $0,12 \text{ mg.l}^{-1}$ N-NO_2^- pro kaprové vody.
- Způsobují methemoglobinemii, v trávicím traktu můžou být biotransformovány v karcinogenní nitrosoaminy
- Dusitany reagují s hemoglobinem na methemoglobin (nepřenáší kyslík). Nebezpečná dávka pro dospělého člověka je asi 500 mg NO_2^- , pro kojence již 1 až 10 mg NO_2^-

Sloučeniny dusíku



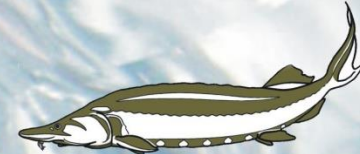
- U kojenců do 3 měsíců věku obsahuje krev fetální hemoglobin (hemoglobin F), který je snáze oxidovatelný než hemoglobin A obsažený v krvi starších dětí a dospělých
- Enzymový oxido-redukční systém katalyzující zpětnou redukci methemoglobinu není u kojenců ještě dokonale vyvinut
- Limitovány ve vlnářském průmyslu, v kyselejších prostředí zbarvují vlnu žlutě
- Nebezpečné v rybářských provozech využívajících k čištění vody špatně pracující nebo nezpracované biofiltry

Sloučeniny dusíku



- Během nitrifikace dochází k biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a následně až na dusičnany. Pokud druhá fáze nitrifikace neprobíhá dostatečně rychle, dochází v systému k hromadění dusitanů, které bývají pro svou toxicitu příčinou zhoršení zdravotního stavu ryb a mnohdy i jejich masového úhynu.
- Zvýšení koncentrace chloridů ve vodě chrání ryby před příjmem dusitanů a jejich toxickými účinky
- Hmotnostní poměr Cl^- a N-NO_2 (chloridové číslo) by v případě chovu lososovitých ryb měl být nad hodnotou 17 a v případě kaprovitých nad hodnotou 8.

Sloučeniny dusíku



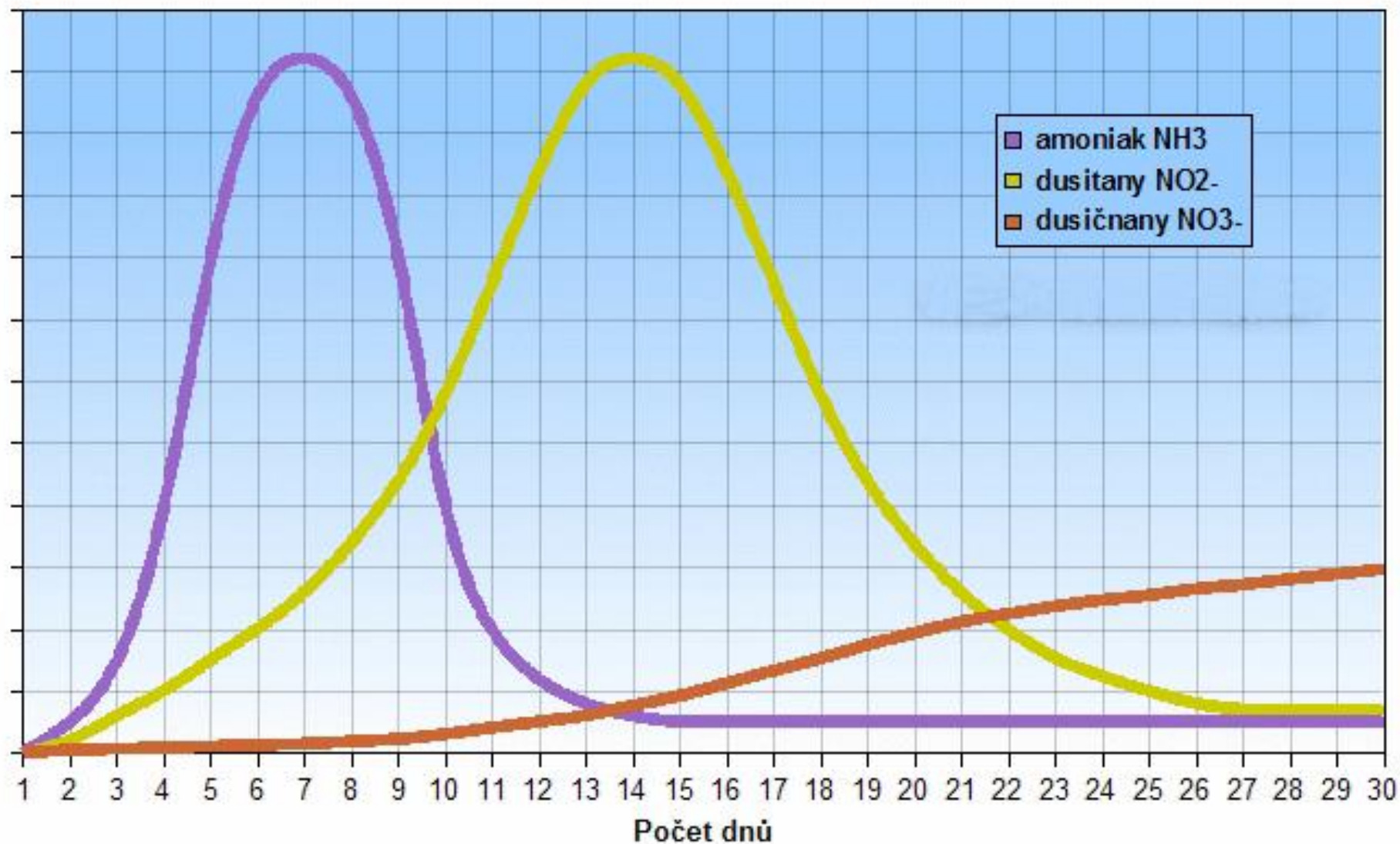
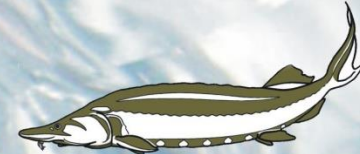
23.7.2002	N-NO₂
Bobrava	mg/l
Lokalita 1	0,377
Lokalita 2	0,323
Lokalita 3	0,162
Lokalita 4	0,023

DATUM	N-NO₂
Jarohněvický rybník	mg/l
26.2.2002 (odtok)	0,078
5.3.2002 (odtok)	0,068
12.3.2002 (odtok)	0,176
20.3.2002 (odtok)	0,140
26.3.2002 (odtok)	0,112
2.4.2002 (odtok)	0,094
9.4.2002 (odtok)	0,116
17.4.2002 (odtok)	0,106
22.4.2002 (odtok)	0,190
30.4.2002 (odtok)	0,163

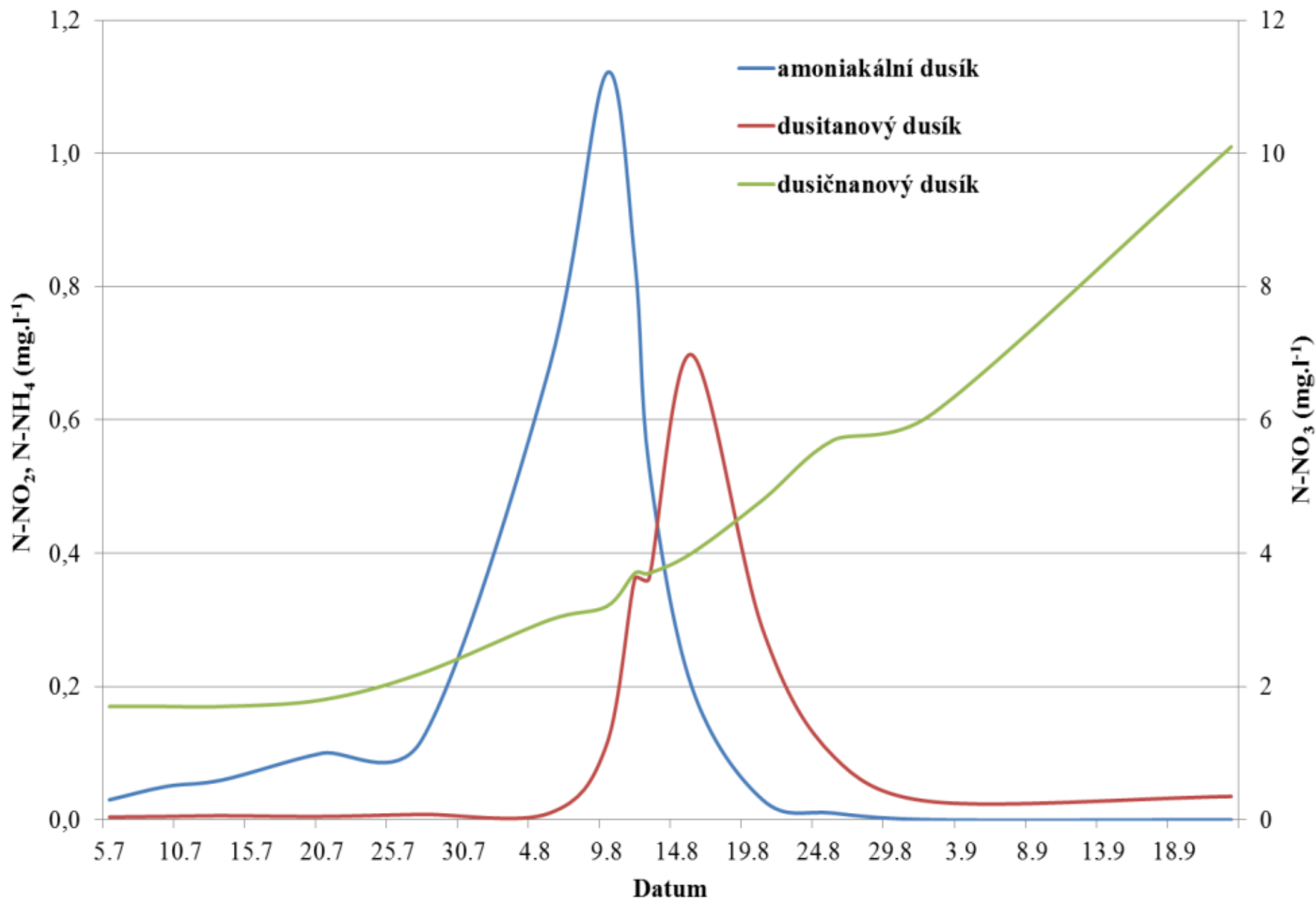
Loučka	N-NO₂
29.1.2004	mg/l
Výtok z lihovaru	0,224
Lokalita č. 1	0,040
Lokalita č. 2	0,038
Lokalita č. 3	0,038
Lokalita č. 4	0,029

DATUM	N-NO₂
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	0,046
18.5.2004	0,034
14.6.2004	0,053
12.7.2004	0,014
12.8.2004	0,030
14.9.2004	0,013
14.10.2004	0,005
20.1.2005	0,010

Změny iontů dusíku po založení nádrže (výměně biofiltru)

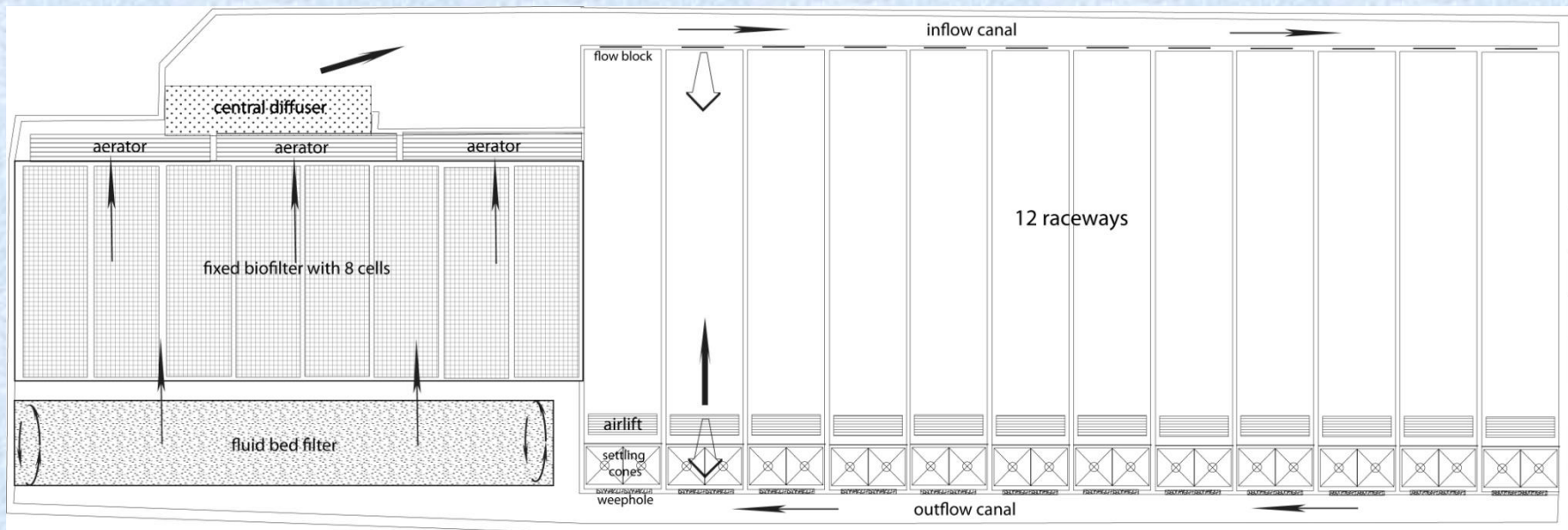


Změny iontů dusíku v recirkulačním zařízení při prvotním zapracování biofiltru (experimentální recirkulační zařízení MENDELU)



Odchovné zařízení firmy BioFish s.r.o. v Pravíkově

- dánská technologie recirkulačního zařízení pro intenzivní chov lososovitých ryb
- 12 produkčních žlabů napojených na biofiltr
- celková kapacita vody přibližně 1000 m³
- přítok vody z více zdrojů (potok, vrt, rybník), standardně je systém dotován vodou z potoka
- celková výměna vody v systému přibližně za 40 hodin.





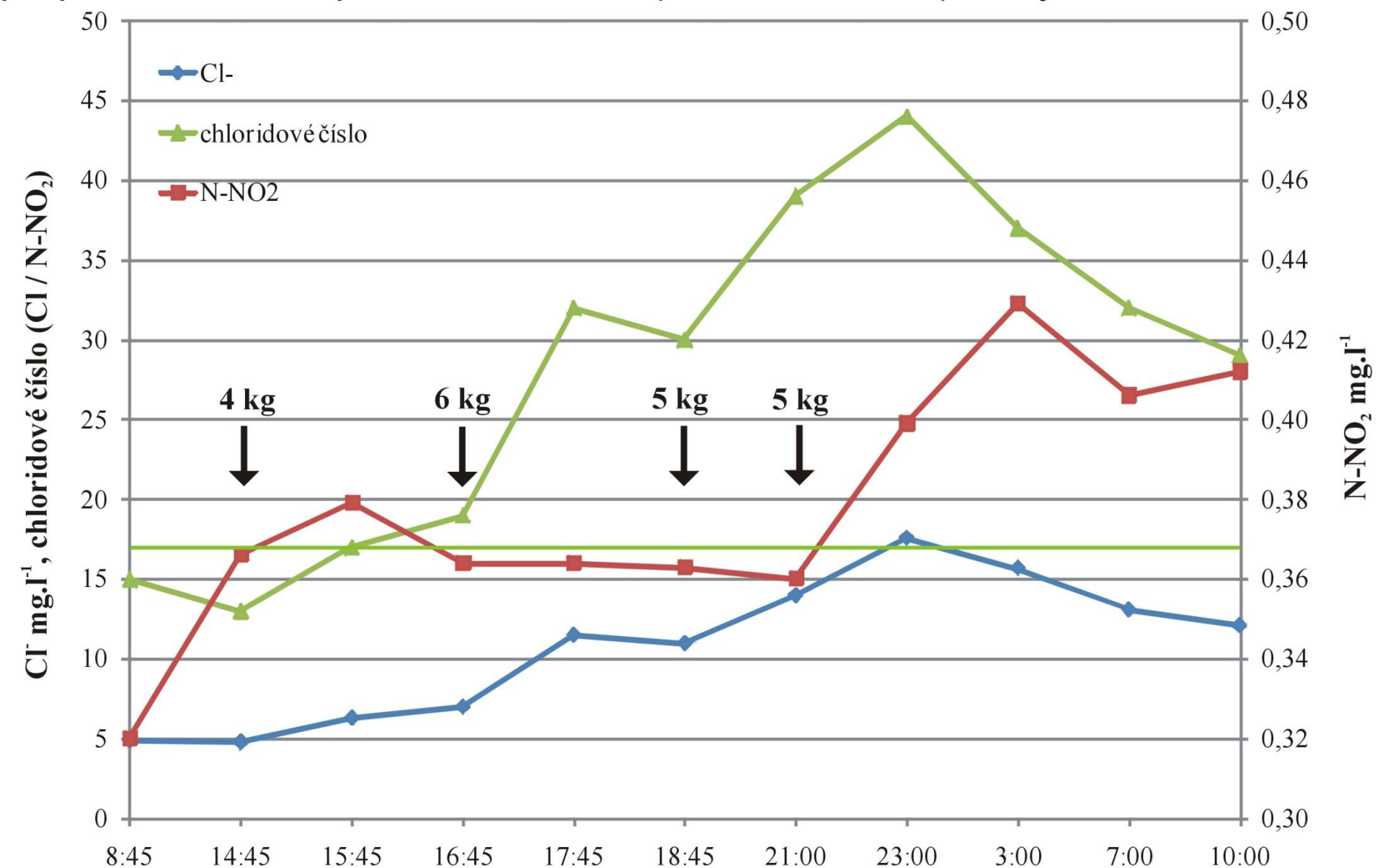


- Odchovný systém byl napuštěn 5. 7. 2009
- Fyzikálně-chemické parametry přítokové vody

kyslík	pH	vod	N _{cel.}	P _{cel.}	N-NH ₄	N-NO ₂	P-PO ₄	N-NO ₃	Cl ⁻
%		mS.m ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹
91,0	7,07	10,7	2,46	0,04	0,03	0,004	0,017	1,7	4,93

- Nasazení ryb:
 - 21.7.2009 (11.000 ks Pd)
 - 28.7.2009 (25.000 ks Pd)
 - 5.8.2009 (25.000 ks Pd)
 - 20.8.2009 (20.000 ks Pd)
- Od počátku srpna se začala zvyšovat koncentrace dusitanového dusíku
- Od 11.8.2009 do 21.8.2009 bylo denně do přítokové části ke žlabům přidáváno 20 kg NaCl (celkem 220 kg)

Změny obsahu chloridů, dusitanového dusíku a chloridového čísla při přidavku soli v průběhu 24 hod. (11.-12. 8. 2009) na rybí farmě Pravíkov



Sloučeniny dusíku



- **Dusičnanový N** – v minerálech zřídka (dusičnan sodný)
- Vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku
- Jsou konečným stupněm rozkladu N-látek v aerobním prostředí
- Vznikají při elektrických výbojích v atmosféře oxidací elementárního N
- Dalším zdrojem je hnojení zemědělsky obdělávaných půd, odtoky čistíren odpadních vod
- V čistých podzemních a povrchových vodách obvykle v jednotkách mg.l^{-1}
- Znečištěné podzemní a povrchové vody i desítky mg.l^{-1}
- Za aerobních podmínek jsou stabilní, ve vodách s nedostatkem kyslíku podléhají redukci na dusitany
- V půdě nejsou téměř zadržovány a pronikají tak při infiltraci i do vzdálených míst

Sloučeniny dusíku



- Samy o sobě nejsou dusičnany nijak škodlivé, škodí však nepřímo tím, že jsou v trávicím traktu redukovány na dusitany
- V ČR od roku 1960 bylo popsáno 320 onemocnění dusičnanovou alimentární methemoglobinemií
- Max. koncentrace dusičnanů v pitné vodě je pro kojence $3,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$, pro dospělé $11,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$
- Obecný imisní standard dusičnanového dusíku pro přípustné znečištění povrchových vod je $5,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$
- Vysoký obsah dusičnanů může způsobit změnu barvy masa (konzervárny)
- V povrchových vodách souvisí obsah dusičnanů se stupněm eutrofizace a patří mezi ukazatele používané ke klasifikaci vod dle čistoty
- Při vypouštění odpadních vod patří dusičnany mezi závazné ukazatele

Sloučeniny dusíku

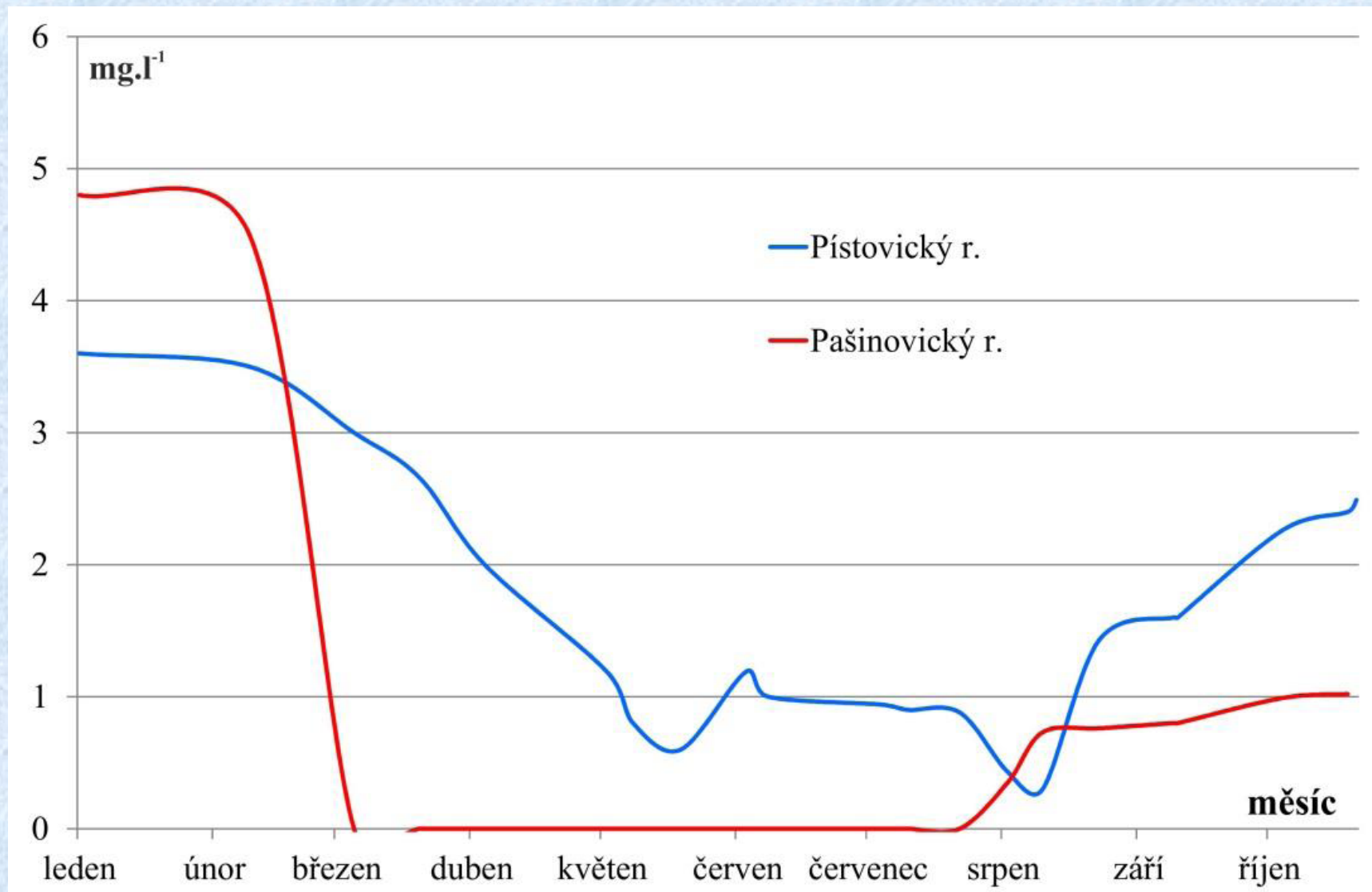
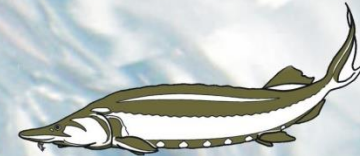


Loučka	N-NO ₃
	mg/l
Výtok z lihovaru	2,53
Lokalita č. 1	5,73
Lokalita č. 2	5,81
Lokalita č. 3	5,68
Lokalita č. 4	5,66

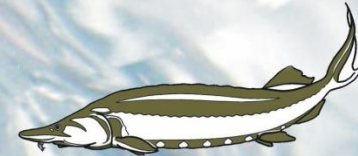
	N-NO ₃
	mg/l
studna Lednice 1	58,8
studna Lednice 2	44,6
studna Lednice 3	49,9
studna Trkmanec	0,1

DATUM	N-NO ₃
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	2,82
18.5.2004	0,12
14.6.2004	0,00
12.7.2004	0,00
12.8.2004	0,17
14.9.2004	0,65
14.10.2004	1,25
20.1.2005	3,43

Změny koncentrace dusičnanového dusíku (N-NO₃) na rybnících v průběhu roku.

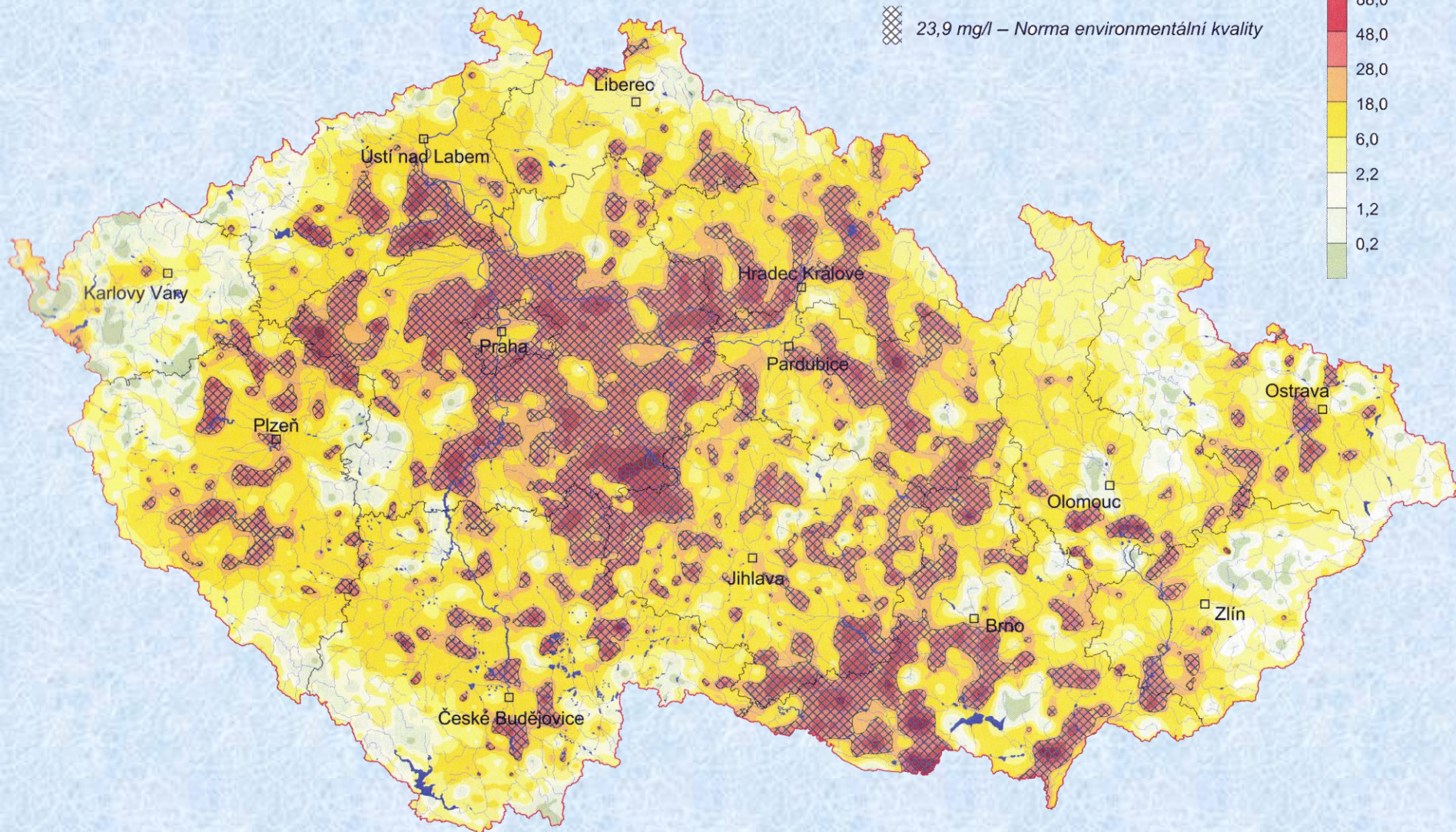
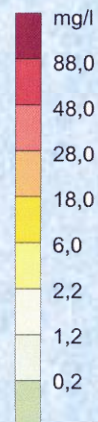


Sloučeniny dusíku



*Překročení přípustného znečištění
(61/2003 Sb. ve znění novely 23/2011 Sb.)*

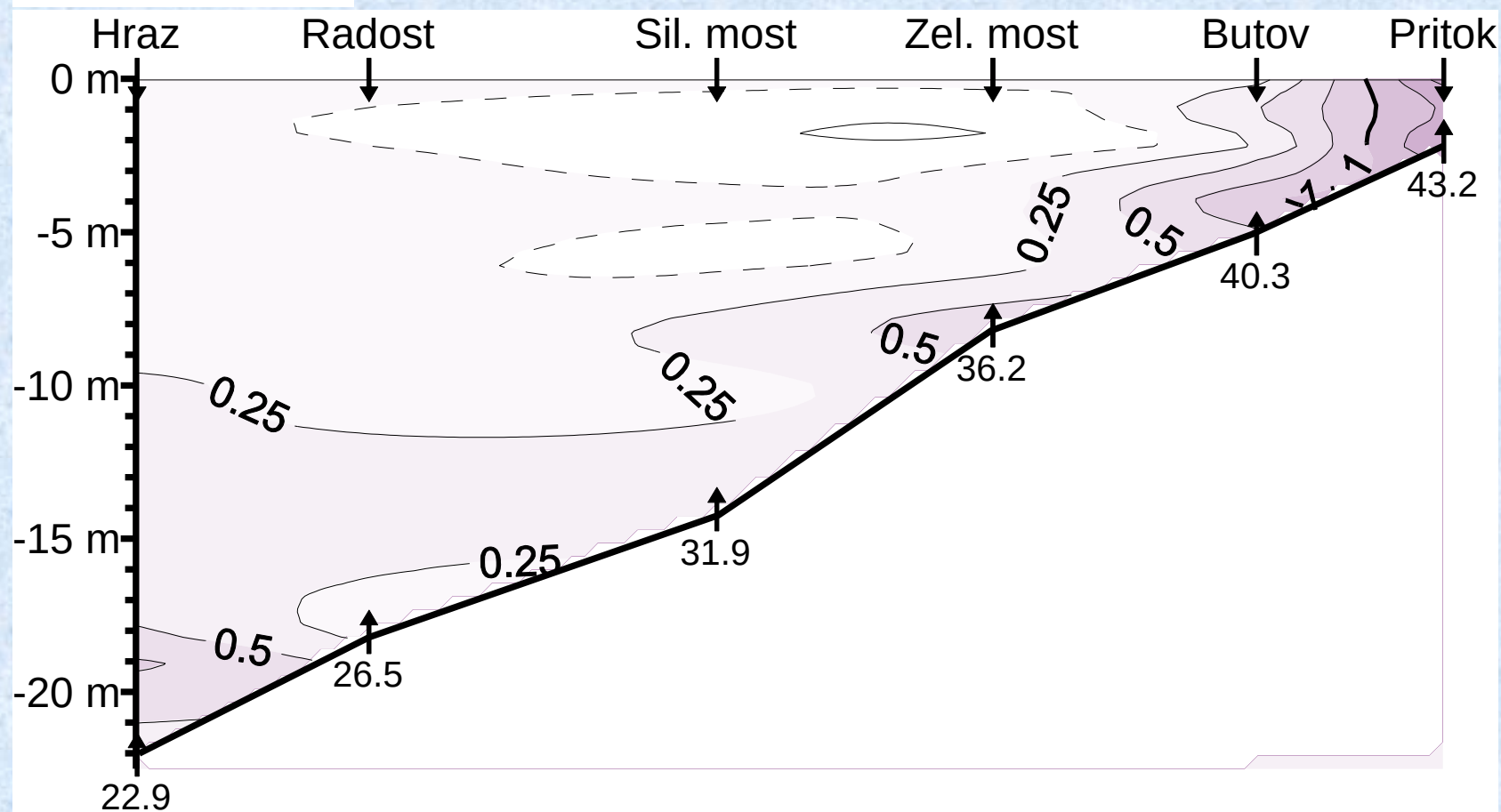
23,9 mg/l – Norma environmentální kvality



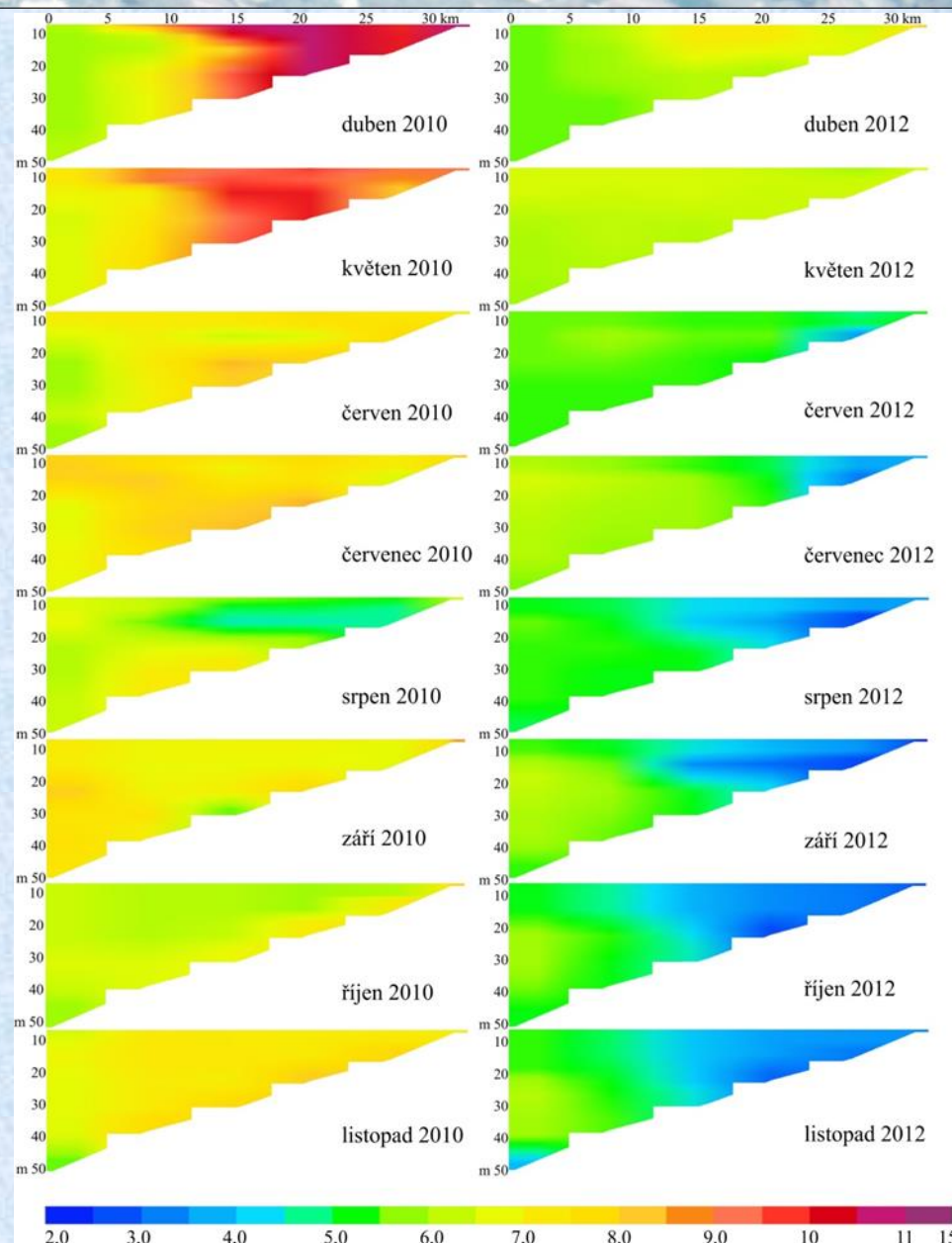
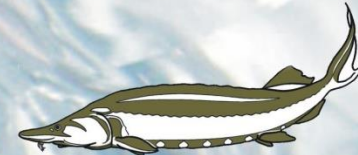
$\text{NO}_3\text{-N}$



září



NO₃-N

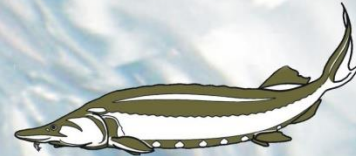


Sloučeniny dusíku



- **Kyanidy** – nejsou přirozeného původu, pocházejí z různých odpadních vod (galvanovny, tepelné zpracování uhlí, koksárny aj.)
- Ve vodách jako jednoduché (nedisociovaná HCN, jednoduché ionty CN^-) nebo jako komplexní sloučeniny s kovy
- Jednoduché kyanidy jsou velmi toxické, komplexní v závislosti na stabilitě, s klesajícím pH vzrůstá toxicita
 - **Silně toxické** – HCN, CN^- , komplexní kyanidy Cd^{II} , Zn^{II} , Cu^{II}
 - **Středně toxické** - komplexní kyanidy Ni^{II}
 - **Slabě toxické** - komplexní kyanidy Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II}

Sloučeniny dusíku



- Obecný imisní standard celkových kyanidů pro přípustné znečištění povrchových vod je $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro kyanidy snadno uvolnitelné $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$
- V požadavcích na jakost pitné vody v ČR je uvedena nejvyšší mezní hodnota pro celkové kyanidy (CN^-), $0,023 \text{ mg.l}^{-1}$, pro balenou kojeneckou a pramenitou vodu $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$.
- Ve vodě pro závlahu nesmí překročit koncentrace kyanidů (CN^-), $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$.
- **Kyanatany** – vznikají při chemickém čištění kyanidových vod, při biologickém čištění odpadních vod obsahující kyanidy
- Stále pouze v alkalickém prostředí, toxicita nízká

Sloučeniny dusíku



- **Koloběh N** – značně komplikovaný biogeochemický cyklus
- Hlavní biogenní prvek spolu s C, H a O
- Z elementárního N z atmosféry výboji až $0,35 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1} \text{ NO}_3$, biologickými procesy je fixováno až $200 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1} \text{ NO}_3$
- Organické N-látky se rozkládají mikrobiální činností a N se uvolňuje jako amoniakální (proces ***deaminace, amonifikace***). V této formě je využíván mikroorganismy (bakterie, sinice, řasy, rostliny) k syntéze nové biomasy
- V aerobních podmínkách je amoniakální dusík oxidován nitrifikačními bakteriemi na dusitany a dusičnany (proces ***nitrifikace***)
- Hodnota max. přípustného znečištění pro celkový dusík je $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Sloučeniny dusíku



- **Nitrifikaci** způsobují autotrofní i heterotrofní organizmy, autotrofové využívají CO_2 jako zdroj uhlíku a potřebnou energii získávají oxidací NH_4^+ a NO_2^- . Zisk energie je však velmi malý
- nitrifikačních procesů se účastní hlavně bakterie (*Nitrosomonas*, *Nitrococcus*, *Nitrobacter*, *Nitrocystis*)
- Z 1 mg N se vytvoří jen asi 0,05 mg biomasy
- Na úplnou nitrifikaci 1mg N- NH_4^+ je potřeba 4,33 mg kyslíku
- Při nitrifikaci se uvolňují H^+ ionty, pH může významně klesnout

Sloučeniny dusíku



- V anaerobních podmínkách může dojít k redukci dusičnanů a dusitanů až na elementární N nebo N_2O a NO (proces **denitrifikace**)
- **Denitrifikace** může být příčinou ztrát N, vyžaduje organický substrát (pro redukci 1mg N-NO_3^- je potřeba 1,3 mg organického uhlíku)
- Redukci způsobují striktně i fakultativně anaerobní mikroorganismy (*Pseudomonas*, *Achromobacter*)
- Proces probíhá i v mírně oxických podmínkách (O_2 do 0,5 mg.l^{-1})
- V kyselém prostředí probíhá denitrifikace pomaleji a tvoří se více oxidů dusíku, při pH nad 6 převažuje produkce elementárního N